



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



⑪ Número de publicación: **2 193 848**

⑫ Número de solicitud: 200101726

⑮ Int. Cl.7: **C01G 49/02**
B01J 23/745
B01J 39/10
C01B 33/14
B82B 1/00

⑫

PATENTE DE INVENCION

B1

⑫ Fecha de presentación: **12.07.2001**

⑬ Fecha de publicación de la solicitud: **01.11.2003**

Fecha de la concesión: **04.08.2004**

⑮ Fecha de anuncio de la concesión: **16.09.2004**

⑮ Fecha de publicación del folleto de la patente:
16.09.2004

⑰ Titular/es: **SOCIEDAD ESPAÑOLA DE CARBUROS
METÁLICOS, S.A.**
Pg. de la Zona Franca, 14-20
08038 Barcelona, ES

⑱ Inventor/es: **Meseguer Batlle, Miriam;**
Moreno Mañas, Marcial;
Vallribera Masso, Adelina;
Rodríguez Vargas, Elisenda;
Casas Doucastella, Lluís;
Molins Grau, Elies y
Roig Serra, Anna

⑲ Agente: **Ponti Sales, Adelaida**

⑳ Título: **Utilización de nanopartículas de ferrihidrita ancladas sobre un soporte de aerogel.**

㉑ Resumen:

Utilización de nanopartículas de ferrihidrita ancladas sobre un soporte de aerogel.

Como catalizador heterogéneo sólido-líquido. En particular, en reacciones activadas. El catalizador de ferrihidrita anclado en aerogel de la invención no sufre los problemas de los ácidos de Lewis libres, por lo que su recuperación es completa y simple. Se ha conseguido que las partículas de ferrihidrita de dicho catalizador sean de un tamaño muy pequeño, lo que asegura una gran actividad. Además, el anclaje de las partículas de ferrihidrita al aerogel es fuerte y no se pierden centros activos en cada utilización, por lo que no contamina la reacción, ni por los centros activos, ni por el soporte.

ES 2 193 848 B1

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 37.3.8 LP.

DESCRIPCION

Utilización de nanopartículas de ferrihidrita ancladas sobre un soporte de aerogel.

Campo de la invención

La presente invención se refiere a la utilización de un catalizador basado en centros activos de óxido de hierro, en fase ferrihidrita, anclados sobre un soporte de aerogel de Sílice.

Este catalizador se puede utilizar en cualquier reacción catalizada por ácido de Lewis, concretamente por hierro (III), Ni (II), BF_3 u otros ácidos de Lewis.

Antecedentes

La catálisis heterogénea domina el panorama industrial, principalmente debido a la facilidad de recuperación y reutilización del catalizador sólido insoluble. Para obtener unos buenos catalizadores heterogéneos se han de anclar centros con actividad catalítica que contienen metales de transición a estructuras químicamente estables y físicamente robustas para poder recuperar el catalizador sin pérdida de sus propiedades catalíticas. Los soportes basados en gel de sílice y silicatos cumplen estas dos condiciones.

Otro punto crucial es la accesibilidad de los reactivos a los centros activos. Esto requiere, también, que los centros activos se encuentren en la superficie del material de soporte, y que este sea de gran superficie específica. Los aerogeles ofrecen estas ventajas. Se han preparado y estudiado aerogeles de sílice que contienen partículas de óxido de hierro ancladas en su superficie.

En el estado de la técnica existen pocos documentos en los que se describa la utilización de aerogeles con óxido de hierro en catálisis heterogénea en fase gas-sólido o en CO_2 supercrítico-sólido (p. ej. "On the mechanism of the Fisher Tropsch synthesis involving unreduced iron catalyst" F. Blanchard et. al. J. of Molecular Catalysis, 17 (1982) 171-181; "Fine particle iron oxide based aerogels for the partial oxidation of methanol" Chien-Tsung, Ronald J. Willey, Catalysis today 52 (1999) 83-89; y "Oxidation of methanol over iron oxide based aerogels in supercritical CO_2 " Chien-Tsung, Ronald J. Willey, J. Non Crystalline Solids 255 (1998) 173-177).

De la misma manera, son conocidos en el Estado de la Técnica procedimientos para la obtención de aerogeles que contienen ferrihidrita ("Silica Aerogel-Iron Oxide Nanocomposites, Structural and Magnetic Properties" Ll. Casas, et. al. J. Non Crystalline Solids 2001, 285/1-3 pg 31-43).

Los catalizadores tipo ácido de Lewis son difícilmente recuperables por su tendencia a absorber agua y formar geles poliméricos que, además, adsorben los productos de la reacción y hacen difícil la purificación del producto.

En el Estado de la Técnica, los ácidos de Lewis se han de añadir en grandes cantidades incluso en exceso respecto de los productos de la reacción (entre 2 y 130 %) debido a la facilidad de este tipo de productos para coordinarse con compuestos orgánicos ("Unprecedented Catalytic Three Component One-Pot Condensation reaction: An 4-aryl-3,4-dihydropyridinones" E. H. Hu et. al. J. Org. Chem., 1998, 63, 3454; y "Iron (III)-Catalyzed Synthesis of Dihydropyrimidinones. Improved Conditions for the Biginelli Reaction" Jun Lu et. al. Synlett, 2000, 63).

Por tanto, no existen en el Estado de la Técnica muchos catalizadores tipo ácido de Lewis que sean altamente recuperables y reutilizables ("Conjugate addition to diethyl azodicarboxylate under organic-perfluorinated biphasic catalysis by Ni(II) species" M. Meseguer et. al., Tetrahedron Letters, 2000, 41, 4093).

Descripción

La presente invención se refiere a la utilización de un compuesto de partículas de ferrihidrita ancladas sobre un aerogel de sílice como catalizador heterogéneo sólido-líquido.

La presente invención también se refiere a la utilización de un compuesto de partículas de ferrihidrita ancladas sobre un aerogel de sílice como catalizador heterogéneo sólido-líquido en reacciones activadas por ácido de Lewis.

Los aerogeles presentan una área superficial muy elevada, debido a su porosidad, sirviendo de anclaje

a las partículas de ferrihidrita. Son conocidos los problemas que presentan catalizadores de tipo ácido de Lewis en particular el hecho de que es preciso utilizar grandes cantidades y que su recuperación no es ni fácil ni efectiva.

5 El catalizador de ferrihidrita anclado en aerogel de sílice de la presente invención no sufre de los problemas de los ácidos de Lewis libres, por lo que su recuperación es completa y simple. Además, se ha conseguido que las partículas de ferrihidrita de dicho catalizador sean de un tamaño muy pequeño (*13nm), lo que asegura una gran actividad, y el anclaje de las partículas de ferrihidrita al aerogel es fuerte y no se pierden centros activos en cada utilización, por lo que no contamina la reacción, ni por los
10 centros activos, ni por el soporte.

Ventajosamente, en la presente invención, el catalizador se utiliza en reacciones de adiciones conjugadas y en reacciones de Biginelli que se cataliza por varios ácidos de Lewis ("Recent advances in the Biginelli Dihydropyrimidine Synthesis. New triks from an old dog" C. Oliver Kappe, Acc. Chem. Res.,
15 2000, 33, 879), siendo fácilmente recuperable y reutilizable (simplemente por filtrado y lavado.) . Esto se debe al hecho de que no sufre efecto "leaching" (pérdida de partículas ancladas en cada utilización), por tanto no existe pérdida de material y la eficacia del catalizador se mantienen durante muchos ciclos.

Para mayor comprensión de cuanto se ha expuesto, se acompañan dos ejemplos en el que, a título no
20 limitativo, se representan dos casos prácticos de la invención.

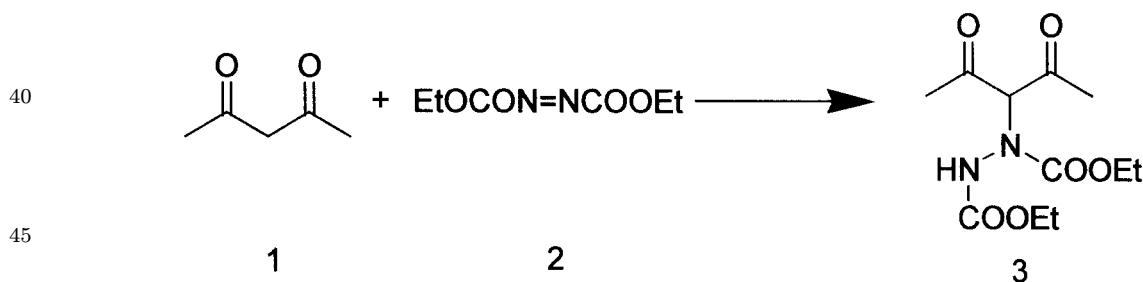
Ejemplos

A continuación se exponen dos ejemplos de utilización del catalizador de ferrihidrita, y dos ejemplos
25 comparativos donde el catalizador no se encuentra anclado a un soporte (catalizador del Estado de la Técnica).

Ejemplo 1

30 *Utilización del catalizador de la invención en reacciones de adición conjugada*

La adición conjugada de la dicetona (1) al azodiéster (2) es un ejemplo de aminación electrofílica. En el estado de la técnica, esta reacción se lleva a cabo bajo catálisis de níquel (II) ver ejemplo N° 3 (comparativo).
35



Se ha llevado a cabo esta misma reacción cinco veces consecutivas con el mismo lote del compuesto
50 que contiene partículas de ferrihidrita ancladas en un aerogel de la siguiente manera:

Una solución de pentano-2,4-diona (1) (1,2g, 11,6 mmol) y azodicarboxilato de dietilo (2) (1,0g, 5,7 mmol) en 1,2-dicloroetano (30 ml) se refluó durante 72h con agitación mecánica en presencia del aerogel (0,1g, 0,21 mmol de Fe, 3,7%). La solución se decantó y el aerogel se lavó repetidamente con
55 1,2-dicloroetano que se evaporó, y el residuo se recrystalizó con tolueno y se obtuvo (3) p.f. 121-122°C (Lit. p.f. 122-125°C). El rendimiento de (3) puro después de recrystalizar fue de 70, 74, 76, 71 y 80 % en las cinco veces consecutivas que se realizó la reacción con el mismo lote de catalizador.

Ejemplo 2

Utilización del catalizador en la reacción de Biginelli

La reacción de Biginelli es una condensación de tres componentes conocida desde hace mucho tiempo, que recientemente ha llamado la atención de la comunidad química porque los productos resultantes, tipo 4-aryl-3,4-dihidropirimidina-2(1H)-onas, son agentes antihipertensivos. La reacción de Biginelli se cataliza por diferentes ácidos de Lewis incluyendo el cloruro de hierro (III), ver ejemplo comparativo 4.

10

15

20

25

30

35

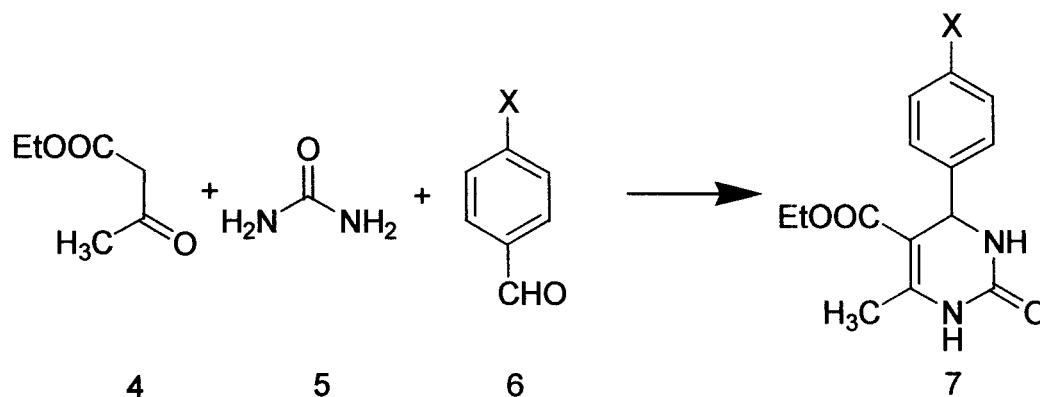
40

45

50

55

60



Como se muestra a continuación la reacción de Biginelli se puede llevar a cabo en etanol y en presencia de un compuesto que contiene partículas de ferrihidrita ancladas en un aerogel. Esta reacción se lleva a cabo tres veces consecutivas, aunque no idénticas, con el mismo lote del catalizador como se describe a continuación:

Una solución de urea (4,55 g, 75 mmol) y benzaldehído (6a) (5,1 ml, 50 mmol) en metanol (15 ml) se añadió a una suspensión de aerogel (1,77 g, 4,0 mmol, 8 % respecto reactivo limitante) en acetoacetato de etilo (4) (8 ml, 62,3 mmol). La mezcla se reflujo durante 84 h con agitación mecánica. Después de enfriar la solución se decantó y el aerogel se lavó repetidamente con etanol. El etanol se evaporó y el residuo se recristalizó con etanol obteniéndose el producto 7a (p.f. 204-205°C, Lit p.f. 203-204°C)

El aldehído (6) se ha variado siendo X= H (6a), Cl (6b) y OMe (6c); las reacciones se repitieron con el mismo aerogel y se han obtenido unos rendimientos de (7a) 65 %, (7b) 34 %, (7c) 61 %.

Ejemplo 3

Utilización de un catalizador Ni (II) en una reacción de adición conjugada

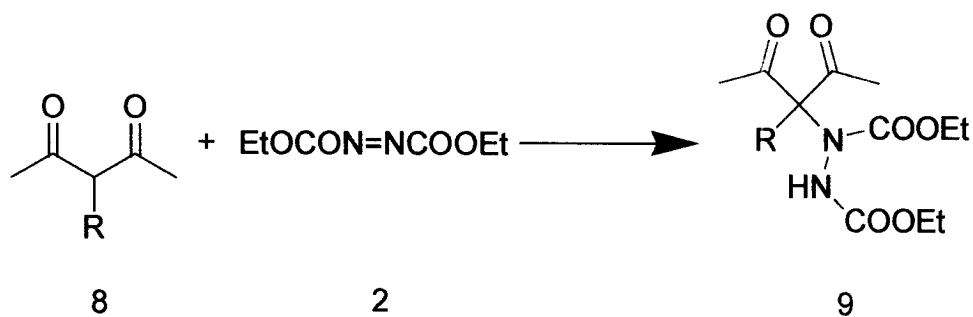
En "Conjugate addition to diethyl azodicarboxylate under organic-perfluorinated biphasic catalysis by Ni(II) species" M. Mesguer et. al., Tetrahedron Letters, 2000, 41, 4093 se describe una adición conjugada de azodicarboxilato de dietilo a una 1,3-dicetona y se utiliza un catalizador de níquel (II) coordinado con un ligando fluorado en una proporción de un 1,2 % respecto del reactivo limitante, para recuperar el catalizador se utiliza una mezcla de disolvente orgánico (tolueno) y perfluorado (bromuro de fluoroetileno) que son miscibles a alta temperatura e inmiscibles a temperatura ambiente, y i se deja a reflujo tres días. Al finalizar la reacción el producto se recupera en la fracción orgánica y el catalizador en la fracción fluorada. El producto se obtiene entre 25 y 95 % y el catalizador solo se puede utilizar hasta cinco veces.

Ejemplo 4

Utilización de catalizadores del Estado de la Técnica en la reacción de Biginelli

En "Unprecedented Catalytic Three Component One - Pot Condensation reaction: An 4 - aryl - 3,4 - dihydropyrimidinones" E. H. Hu et. al. J. Org. Chem., 1998, 63, 3454 se describe la reacción de Biginelli donde el catalizador se utiliza en una proporción de un 130 % molar (trifluoruro de boro), y un 10 % molar (sal de cobre).

En "Iron (III)-Catalyzed Synthesis of Dihydropyrimidinones. Improved Conditions for the Biginielli Reaction" Jun Lu et. al. Synlett, 2000, 63 se describe la reacción de Biginelli catalizada por cloruro de hierro hexahidratado utilizando el catalizador en una proporción de 60 %.



REIVINDICACIONES

1. Utilización de un compuesto de partículas de ferrihidrita ancladas en un aerogel como catalizador heterogéneo sólido-líquido.

2. Utilización según la reivindicación 1, como catalizador heterogéneo de reacciones activadas por ácidos de Lewis.

3. Utilización según la reivindicación 2, **caracterizada** por el hecho de que las reacciones activadas por el catalizador son reacciones de adición conjugada.

4. Utilización según la reivindicación 2, **caracterizada** por el hecho de que la reacción activada por el catalizador es la reacción de Biginelli.

5. Utilización según cualquiera de las reivindicaciones anteriores **caracterizada** por el hecho que el aerogel es un aerogel de sílice.



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

⑪ ES 2 193 848

⑫ Nº de solicitud: 200101726

⑬ Fecha de presentación de la solicitud: 12.07.2001

⑭ Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑮ Int. Cl.7: C01G 49/02, B01J 23/745, 39/10, C01B 33/14, B82B 1/00

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	BAIKER, A. et al. Catalytic Materials by Design. Chimia, 1998, Vol. 52, páginas 517-524, ISSN 0009-4293.	1-5
A	CASULA, M.F.; CORRIAS, A. & PASCHINA, G. Preparation of aerogel and xerogel nanocomposite materials. Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 2000, Vol. 581, páginas 363-368.	1-5
A	BAKER, B.G. & MING, H. Characterization of cobalt Fischer-Tropsch catalysts I. Unpromoted cobalt-silica gel catalysts. Applied Catalysis A: General, 1995, Vol. 123, páginas 23-26.	1-5
A	ROLISON, D.R. & DUNN, B. Electrically conductive oxide aerogels: new materials in electrochemistry. J. Mater. Chem., Marzo 2001, Vol. 11 (4), páginas 963-980.	1-5

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

☒ para todas las reivindicaciones

☐ para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe

22.09.2003

Examinador

G. Esteban García

Página

1/1